

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application:

Japanese Patent Laid-Open No. 2000-204392

(P2000-204392 A)

(43) Date of Publication of Application

July 25, 2000

(51) Int. Cl .⁷

C11C 3/10, C07C 67/03, 67/08, 67/10, C10L 1/02, C11B 13/00

Identification Number

Intraoffice Reference Number

FI

C11C 3/10, C07C 67/03, 67/08, 67/10, C10L 1/02, C11B 13/00

Theme code (reference)

4H006, 4H013, 4H059

F Term (reference)

4H006 AA02 AC4B BA69 BB14 BC11

KA03 KA04 KA06

4H013 BA00 BA02

4H059 BA12 BA26 BA30 BA33 BB02

BB03 BB06 BC03 BC13 CA37

CA72 CA73 CA94 EA17 EA40

Request for Examination: not made

Number of Claims: 8 OL (6 pages in total)

(21) Application Number Hei-11-6222

(22) Application Date: January 13, 1999

(71) Applicant: 000000033

Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

2-6 Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka City, Osaka

(71) Applicant: 599006203

SAKA SHIRO

33-14 Mizunooka, Ootsu, Siga

(72) Inventor

SAKA SHIRO

33-14 Mizunooka, Ootsu, Siga

(74) Agent: 100068238

Patent Attorney, SIMIZU TAKESHI (other 3)

(54) [Title of the Invention] Ester Composition and Manufacturing Method Thereof

(57) [Abstract]

[Problem to be Solved]

To provide a technology of efficiently converting triglycerides and free fatty acids in an animal oil or a vegetable oil into ester compositions which can be utilized as an fuel oil for diesel engines or the like and to provide a fuel composition manufactured by such a technology, where the fuel composition has low viscosity and high volatility and generates a negligible amount of black smoke or sulfur oxide (SOX) without causing an offensive odor.

[Means for Solving Problem]

An animal oil or a vegetable oil is processed using an alcohol in a super-critical state or a sub-critical state in the absence of a catalyst to selectively convert triglycerides and free fatty acids into monoesterified substances by a transesterification reaction and a dehydration reaction, respectively, within a short time.

[Claims]

[Claim 1] A method of manufacturing an ester composition, characterized in that an animal oil or a vegetable oil is subjected to a transesterification reaction and a dehydration reaction, respectively, using an alcohol in a super-critical state or a sub-critical state to selectively obtain a monoesterified substance in a simultaneous manner.

[Claim 2] The method of manufacturing an ester composition as described in Claim 1, wherein an alkali is added as a catalyst active principle to the alcohol in the super-critical state or the sub-critical state to attain 2% or less in alkali concentration.

[Claim 3] An ester composition consisting of a esterified substance obtained by subjecting a mixture of at least one triglyceride represented by the following formula (1) derived from a vegetable oil or an animal oil and at least one free fatty acid represented by the following formula (2) and an alcohol

represented by R^5-OH (R^5 is an aliphatic group containing approximately 1 to 24 carbon atoms) to a transesterification reaction and a dehydration reaction in a super-critical state or a sub-critical state of the alcohol.

[Chemical Formula 1]

(R^1 , R^2 , and R^3 are aliphatic hydrocarbyl groups having at least 60% mono-unsaturation property and containing approximately 6 to 24 carbon atoms, respectively).

[Chemical Formula 2]

(R^4 is a saturated aliphatic group having approximately 6 to 24 carbon atoms or a mono-, di-, or tri-unsaturated aliphatic group).

[Claim 4] The ester composition as claimed in Claim 3, wherein the animal oil or the vegetable oil is one or at least two selected from the group consisting of a sardine oil, a saury oil, a tuna oil, beef tallow, lard, a sunflower oil, a safflower oil, a tung oil, a linseed oil, a soybean oil, oleum rapae, a cotton seed oil, an olive oil, a camellia oil, and a palm oil.

[Claim 5] The ester composition as claimed in Claim 3 or 4, wherein R^4 represents a methyl group.

[Claim 6] The ester composition as described in any of Claims 3 to 5, wherein an alkali is added as a catalyst active principle to the alcohol in the super-critical state or the sub-critical state to attain 2% or less in alkali concentration.

[Claim 7] A fuel oil composition, comprising an ester composition as described in any of Claims 3 to 6.

[Claim 8] A fuel oil composition for diesel engines, comprising an ester composition as described in any of Claims 3 to 6.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[FILED OF THE INVENTION]

The present invention relates to a method of collecting a monoesterified substance to be recycled as a fuel oil by processing an animal oil, a vegetable oil, or a waste edible oil such as a waste tempura oil in large quantities at high speed, and also relates to a fuel composition comprising such a

monoesterified substance. More specifically, the present invention relates to a method of efficiently converting into a monoesterified substance easily and effectively by utilizing a fact that an alcohol in a super-critical state or a sub-critical state forms a good ionic reaction region through a transesterification reaction and a dehydration reaction and to a bio-diesel fuel oil composition.

[0002]

[PRIOR ART]

For diesel engines, petroleum-based fuels such as a light oil and a fuel oil A have been generally used. However, in recent years, from the side of environmental measures, efforts have been down to recycling edible oils such as a colza oil, a soybean oil, and a palm oil and waste edible oils used for cooking. In particular, the waste oils used for cooking have been generated 360,000-460,000 tons a year and, among them, 200,000 tons have been considered as being collectable. Even though a large proportion of the waste edible oils has been abandoned, recycling campaigns are activated. The Institute of Energy Economics in Japan has reported "Study of Possibility of Recycling Vegetable Waste Oil as oil alternative Energy". This report makes investigation into the situation that vegetable oil fuels are used as fuels for diesel vehicle oils in other countries.

[0003] In France, a colza oil has been processed and mixed 5% with a light oil to sold in gas stations. In addition, the colza oil has been mixed with a light oil at various mixing ratios to experimentally use in buses and trucks. In Germany, diesel engines directly using vegetable oils have been developed. In United States, also, a soybean oil is processed and mixed with a light oil to sold it on the market. Vegetable oils and animal oils are recyclable resources and have small sulfur contents as compared with petrolatum-based resources having limited reserves. Thus, these oils are peculiar to their abilities of hardly generating sulfur oxide (SOX) when the oils are used as fuel.

[0004] However, edible oils have disadvantages of high viscosity, low volatility, or ignitionability, which are not found in petroleum-based fuels. For solving these disadvantages, there are proposed a fuel oil for diesel engines in which a terpenic compound is mixed with a vegetable oil or a fish oil (JP 8-53681 A) and a blend fuel of a waste vegetable oil and a heavy oil (JP 10-17875 A).

[0005] Furthermore, a monoesterified substance obtained by a transesterification reaction between a fish or vegetable oil and an alcohol has been proposed (JP 10-23747 A). However, the transesterification reaction at normal pressures requires a basic catalyst such as sodium hydroxide with a prolonged reaction process time of 5 to 6 hours, so that fractionation/purification steps after the treatment can be indispensable. Furthermore, even in a fresh vegetable oil, free unsaturated fatty acids such as an α -linolenic acid, a linolenic acid, and a 9-hexadecenoic acid and free saturated fatty acids such as a lauric acid, a stearic acid, a palmitic acid, a myristic acid, are contained and subjected to a reaction with a catalyst to become alkali soap. Therefore, an excess amount of the basic catalyst is required by just that much. In addition, the alkali soap cannot be employed in a biodiesel fuel as a monoesterified substance, resulting in a decreased yield of a product. Besides, in a waste edible oil such as a waste tempura oil, a free fatty acid tends to increase as a result of rancidification, hydrolysis, or the like in storage and processing steps. In addition, many problems in an additional treatment, such as the generation of a large amount of sodium soap in a reaction system may be occurred. Therefore, it is very important to more efficiently obtain a monoesterified substance in high yield easily, and thus the development of a technology that enables the conversion to such a substance has been desired.

[0006]

[PROBLEMS THAT THE INVENTION IS TO SOLVE]

The present invention has been made under such

circumstances and it is an object of the present invention to provide a technology to efficiently convert a vegetable oil, an animal oil, or a waste edible oil such as a waste tempura oil into a monoesterified substance which can be used as a diesel fuel oil or the like without causing any inconvenience found in prior art. In other words, the invention provides a method of easily and effectively manufacturing a fuel for diesel engines, where the fuel is of low viscosity and high volatility and generates a negligible amount of black smoke or sulfur oxide (SOX) without causing an offensive odor.

[0007]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS]

For solving the above problems, the present invention provides a method by which triglyceride or a free fatty acid, which is principle ingredients of a vegetable oil or a waste oil thereof, is subjected to transesterification and dehydration reactions with alcohol such as methanol in a super-critical state or a sub-critical state to convert it into a monoesterified substance within an extremely short time in good yield as compared with conversion to a methyl-esterified fuel using the conventional catalyst, and then the monoesterified substance is collected. Furthermore, the present invention provides an ester composition obtained by subjecting an animal oil or a vegetable oil to transesterification and dehydration reactions using an alcohol in a super-critical state or a sub-critical state in the absence of a catalyst to convert it into a monoesterified substance and also provides a fuel oil for diesel engines, which contains such an ester composition.

[0008]

Here, the term "vegetable oils" as used herein include oils originated from plants, such as a palm oil, a soybean oil, a sunflower oil, a colza oil, a safflower oil, a corn oil, a cotton oil, a sesame oil, a rice oil, a kapok seed oil, a peanut oil, an olive oil, and a coconut oil; and waste edible oils, such as tempura oil, which utilize these oils. The term "animal

oils" include land animal oils and marine animal oils, such as fatty oils obtained from fishes, e.g., a sardine oil, a menhaden oil, a saury oil, and a tuna oil; and animal oils such as beef tallow, lard, and blubber.

[0009]

In addition, the term "alcohols" mean monovalent alcohols including methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-butanol, isobutyl alcohol, 2-buntanol, t-butanol, and allyl alcohol, which can be represented by the general formula of R^5OH , wherein R^5 represents an aliphatic group that contains 1 to approximately 24 carbon atoms. Here, these alcohols have exemplified critical temperatures (T_c) and critical pressures (P_c) as shown in Table 1.

[0010]

[Table 1]

Critical Constants of Various Alcohol

Name of Alcohol	Chemical Formula	Molecular Weight	Boiling Point [°C]
-----------------	------------------	------------------	--------------------

methanol

ethanol

1-propanol

2-propanol

1-butanol

isobutyl alcohol

2-butanol

t-butyl alcohol

allyl alcohol

[0011]

The term "super-critical state" of alcohol means that an inner temperature of the reaction system is not less than the critical temperature (T_c) of alcohol and also not less than the critical pressure (P_c) of alcohol. The term "sub-critical state" means that an inner temperature of the reaction system

is not less than the boiling point of alcohol and not less than about 150°C and the pressure thereof is not less than the vapor pressure of alcohol and not less than about 2.0 MPa.

[0012] Therefore, when the present invention is carried out, for the formation of an alcohol in a supercritical state or a subcritical state, the temperatures may be suitably adjusted at least within the range of 150 to 600°C and the pressures may be suitably adjusted at least within the range of 2.0 to 200 MPa. If the temperature exceeds 600°C, the thermal decomposition of a vegetable or animal oil and alcohol becomes remarkable, resulting in a decrease in yield of the product. In addition, when the reaction pressure even exceeds 200 MPa, there is no improvement found in the yield of the product and in the reaction time. More preferably, the temperatures are within 220 to 400°C and the pressures are within 3 to 100 MPa. The reaction temperature may be selected from the range from 1 second to 2 hours, more preferably the range from 1 to 30 minutes, depending on the reaction conditions.

[0013] In addition, in the present invention, an alkaline such as sodium hydroxide or potassium hydroxide may be added as a catalyst active principle to an alcohol in a super-critical state or a sub-critical state if necessarily so as to be 2% or less in concentration. If the amount of alkaline added exceeds 2%, it is not preferable because of the need of a complicated post treatment in addition to an increase in formation of alkali soap and a decrease in yield of a product. More favorable alkali concentrations are 0.05% or less. That is, according to the present invention, a catalytic effect with the addition of alkaline can be sufficiently exerted even if the concentration of alkaline is 0.05% or less.

[0014] Types of devices which can be used for performing the manufacturing method of the invention include, but not specifically limited to, a batch type reactor, a continuous type tank reactor, a piston-flow circulation-type reactor, and a tower circulation-type reactor. Monoesterified substances obtained as finished products may be directly used as fuel oils

for diesel engines, or may be added to light oils, kerosene, and fuel oils A so as to be used as fuels and the like.

[0015] The manufacturing method of the ester composition of the present invention is constructed as described above, so that selective and effective conversion of triglyceride in a vegetable or animal oil into a monoesterified substance can be carried out within a short time without using any catalyst as compared with a transesterification reaction with methanol. Furthermore, it becomes clear that free fatty acids, to which separation procedures have been required in the conventional methods, can be also simultaneously and effectively converted into fatty acid monoesters using an alcohol in a super- or sub-critical state. Besides, the resulting ester composition is provided as a fuel oil with low viscosity and high volatility without an offensive odor in addition to a negligible amount of black smoke and NOX and SOX ingredients during the use.

[0016] The actions and effects of an alcohol in a supercritical state or a subcritical state can be explained as follows: The dielectric constant and ionic product (K_w) of the alcohol in a super- or sub-critical state can be varied easily and extensively by controlling temperatures and pressures. As the ionic product (K_w) of alcohol shows temperature dependency at each pressure, higher pressures keep higher levels of ionic product (K_w) at higher temperatures. Therefore, the formation of an area for a good ionic reaction (alcoholysis or dehydration reaction) can be expected even at extremely higher temperatures. In other words, the alcohol in a super- or sub-critical state has higher levels of ionic product and dielectric constant and these levels can be adjusted within their respective extensive ranges by controlling temperatures and pressures. Therefore, using an alcohol in such a state as a solvent for transesterification and dehydration reactions, an optimal environment for the conversion of a vegetable oil and an animal oil containing not only triglyceride but also free fatty acid into a monoesterified substance thereof in an efficient manner.

[0017]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, the present invention will be described more concretely with reference to examples. However, the examples described below have no intention of limiting the invention and any of design changes based on the gist described above or below will be fallen within the technical scope of the invention. Fig. 1 is a schematic view showing an example of an apparatus constructed for carrying out the invention. This apparatus is of a batch type. Reference numeral 1 denotes a tin bath, 2 denotes a water bath, 3 denotes a reaction vessel, 4 denotes a temperature monitor, and 5 denotes a pressure gauge. The temperature and pressure in the inside of a reaction tube can be monitored in real time by the temperature monitor 4 and the pressure gauge 5. The reaction tube in the reaction vessel 3 can be shaken by a pendular movement.

[0018]

[Examples]

(Example 1) The effects of the present invention were confirmed by carrying out the invention using a waste colza oil as a vegetable oil and using an apparatus shown in Fig. 1. In a reaction vessel 670 ml in volume, 100 g of the oil was introduced and then added with room-temperature methanol to make the volume 400 ml, followed by immersing the reaction vessel 3 into the tin bath 1 previously heated at 400°C. Subsequently, the reaction vessel 3 was quickly heated and pressurized and then retained in a supercritical state (240-360°C, 40 MPa) of methanol for 100 seconds, followed by immediately transferring the reaction vessel 3 into the water bath 2 to terminate the reaction. Contents were removed and, after distilling methanol off using an evaporator, the reaction solution was left standing for 30 minutes, resulting in separation of an upper layer (102 g = 90 wt%) and a lower layer (11.5 g = 10 wt%). The upper and lower layers were high-purity monoesterified substance and glycerin, respectively, and thus the monoesterified substance was easily collected.

[0019]

(Comparative Example)

A waste colza oil 100 g was taken into a 1-liter flask equipped with an agitator and reflux pipe and then added with 5 wt% of sodium hydroxide as a catalyst with respect to the amount of methanol to make the volume 400 ml, treating at 60°C for 30 minutes. Subsequently, methanol was distilled off by the same procedure as that of Example 1 and the solution was then left standing for 30 minutes to separate it into layers. The upper layer and the lower layer (including precipitates) were 100 g (85 wt%) and 18 g (15 wt%), respectively. The composition of the upper layer was 2% of glycerin, 98 wt% of monoester, and 2,600 wt ppm of soap, and the composition of the lower layer was 55 wt% of glycerin, 10 wt% of soap, and 35 wt% of sodium hydroxide. The upper layer was washed with water to remove the soap and the glycerin, resulting in 82 g of monoester collected, which was about 20% less as compared with Example 1.

[0020]

(Example 2)

Methanol was added to 100 g of an oleic acid, one of fatty acids contained in a waste oil used as a tempura oil or the like, to make 400 ml, and they were then introduced into a 670-ml reaction vessel 3 of an apparatus shown in Fig 1, followed by immersing the reaction vessel 3 into a tin bath 1 previously heated at 400°C. Subsequently, the reaction vessel 3 was quickly heated and pressurized and then retained in a supercritical state (240-360°C, 40 MPa) of methanol for 100 seconds, followed by immediately transferring the reaction vessel 3 into the water bath 2 to terminate the reaction. Contents were removed and, after distilling methanol off using an evaporator, the reaction solution was subjected to a high performance liquid chromatographic analysis using a STRODS column. Consequently, the oleic acid was entirely monomethyl ester and thus it was converted into methyl oleate to be used as a diesel fuel.

[0021]

(Comparative Example 2)

A 5% NaOH/methanol solution was added to 100 g of an oleic

acid to make 400 ml and treated at 60°C for 30 minutes using the same apparatus as that of Comparative Example 1. Consequently, a neutralization reaction of the oleic acid with sodium hydroxide was initiated and completely converted into sodium oleate and the reaction was then completed. As a result, a methylesterified substance to be used as a diesel fuel could not be collected.

[0022]

(Example 3) and (Comparative Example 3)

The fuel characteristics of the esterified substance prepared in Example 1 were examined (Example 3). The results were listed in Table 2. For comparison, the fuel characteristics of a light oil (JIS No. 2) were shown as Comparative Example 3. Even though flow point and inflammation point of Example 3 are high, the characteristics can be enough to be used as a light oil alternate fuel.

(Example 4) and (Comparative Example 4)

Using the esterified substance prepared in Example 1, the exhaust gas characteristics of a commercial auto engine were exemplified (Example 4). As shown in Fig. 4, in comparison with a light oil (JIS No. 2) (Comparative Example 4), it had a small concentration of black smoke and a negligible amount of SOX ingredient. In addition, the amount of a NOX ingredient was comparatively small. Besides, other characteristics were also resulted in preferable results.

[0023]

[Table 2]

Fuel Characteristics

Fuel Characteristics	Example 3	Comparative Example 3
----------------------	-----------	-----------------------

Density		
---------	--	--

流動点

Flow point

動粘度

Kinematic viscosity

曇り点

Clouding point

引火点

Application point

目詰まり点

Clog point

10%残分の残炭

Actual carbon in 10% residue

硫黄分

Sulfur content

炭素

Carbon

水素

Hydrogen

酸素

Oxygen

蒸留性状

Distillation characteristics

初留点終点

Initial boiling point

終点

Final boiling point

[0024]

[Table 3]

Characteristics of Exhaust Gas

Exhaust gas characteristics Example 4 Comparative Example 4

黒煙濃度

Black smoke concentration

ホルムアルデヒド

Formaldehyde

ベンゼン

Benzene

[0025]

[Advantage of the Invention]

As the present invention is constructed above, in addition, biomass resources incorporated in circulatory system of the earth is used as a source, so that the present invention will significantly contribute to the reduction of load to the environment, compared with the light oil originated from fossil resources. Furthermore, a manufacturing method included in the present invention will be largely expected to be a technology for mass-processing of industrial and domestic waste materials such as waste edible oils used in cooking and the like, particularly a technology for selectively and efficiently converting them into organic compounds.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] A schematic explanation diagram showing an example of an apparatus constructed for carrying out the present invention.

[Description of Reference Numerals and Signs]

- 1 Tin bath
- 2 Water bath
- 3 Reaction vessel
- 4 Temperature monitor
- 5 Pressure gauge

34th Autumn Meeting of The Society of Chemical Engineers, Japan
Abstracts of Research Presentation

Date: September 28 (Fri.) - September 30 (Sun.)

Place: Faculty of engineering, Hokkaido University

2001 Sapporo The Society of Chemical Engineers,
JAPAN

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-204392
(P2000-204392A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 C 3/10		C 1 1 C 3/10	4 H 0 0 6
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03	4 H 0 1 3
	67/08	67/08	4 H 0 5 9
	67/10	67/10	
C 1 0 L 1/02		C 1 0 L 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-6222

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999.1.13)

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(71) 出願人 599006203
坂 志朗
滋賀県大津市木の岡町33-14
(72) 発明者 坂 志朗
滋賀県大津市木の岡町33-14
(74) 代理人 100068238
弁理士 清水 猛 (外3名)

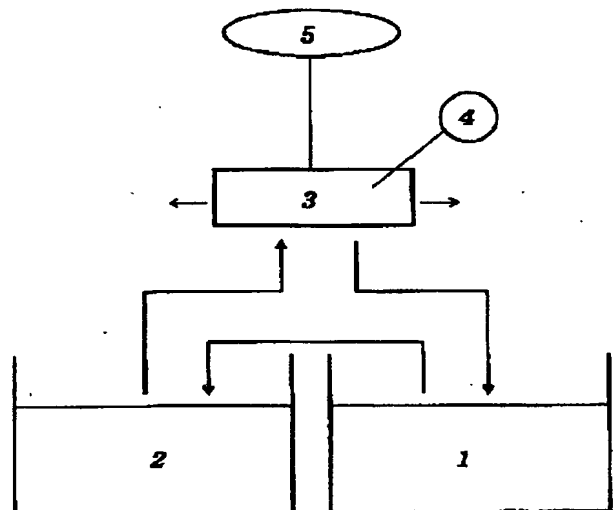
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル組成物及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】 動物油または植物油中のトリグリセライドと遊離の脂肪酸を、ディーゼルエンジン燃料油等として利用できるエステル組成物に、効率よく変換する技術、及びその技術により製造される低粘度、高揮発性で、悪臭のない、しかも黒煙やSOX発生の少ない燃料油組成物を提供する。

【解決手段】 動物油または植物油を超臨界状態または亜臨界状態のアルコールを溶媒として用いて無触媒下に処理し、選択的かつ短時間のうちに、トリグリセライドはエステル交換反応により、遊離の脂肪酸は脱水反応によりそれぞれモノエステル化物に変換する。



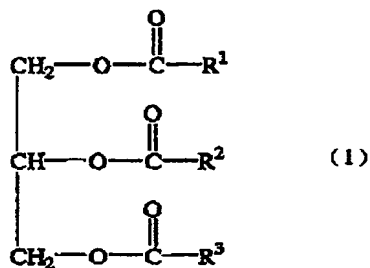
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 動物油または植物油を、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールを溶媒として用いてエステル交換反応および脱水反応により選択的かつ同時にモノエステル化物を得ることを特徴とするエステル組成物の製造方法。

【請求項 2】 超臨界または亜臨界状態のアルコールに触媒有効成分として 2% 以下のアルカリ濃度となるようにアルカリを添加する請求項 1 に記載のエステル組成物の製造方法。

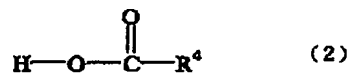
【請求項 3】 植物油または動物油に由来する下記式 (1) の少なくとも 1 種のトリグリセライド及び下記式 (2) の少なくとも 1 種の遊離脂肪酸との混合物と、 R^5 OH で表されるアルコール (R^5 は、1 個～約 24 個の炭素原子を含有する脂肪族基である) を、アルコールの超臨界状態または亜臨界状態下にエステル交換反応および脱水反応して得られるエステル化物から成るエステル組成物。

【化 1】



(R^1 、 R^2 および R^3 は、少なくとも 60% のモノ不飽和特性を有し、かつ約 6 個～約 24 個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基である。)

【化 2】



(R^4 は約 6 個～24 個の炭素原子を含有する飽和脂肪族、又はモノ、ジ、トリ不飽和脂肪族である。)

【請求項 4】 動物油または植物油が、イワシ油、さんま油、マグロ油、牛脂、豚脂、ひまわり油、サフラワー油、桐油、アマニ油、大豆油、菜種油、綿実油、オリーブ油、椿油、ヤシ油、パーム油よりなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 3 に記載のエステル組成物。

【請求項 5】 R^4 がメチル基である、請求項 3 及び 4 に記載のエステル組成物。

【請求項 6】 超臨界または亜臨界状態のアルコールに触媒有効成分として 2% 以下のアルカリ濃度となるようにアルカリを添加して得られる、請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載のエステル組成物。

【請求項 7】 請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載のエステル組成物を含有してなる燃料油組成物。

【請求項 8】 請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載のエステル組成物を含有してなるディーゼルエンジン用燃料油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、動物油または植物油、さらには使用済み天ぷら油などの廃食用油を、高速しかも大量に処理して燃料油として再利用可能なモノエステル化物を回収する方法及びそのモノエステル化物を含有してなる燃料油組成物に関し、詳細には超臨界状態もしくは亜臨界状態のアルコールが良好なイオンの反応領域を形成することを利用して、エステル交換反応および脱水反応により、容易かつ効果的にモノエステル化物に効率良く変換する方法とその方法により得られるバイオディーゼル燃料油組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンには、軽油、A 重油などの鉱油系の燃料が一般的に使用されている。しかし、近年環境対策の面から、ディーゼルエンジンに菜種油、大豆油、パーム油などの食用油あるいは調理に使用した食用油を再利用することが試みられている。特に、調理に使った廃食用油は年間 36～46 万トン発生し、そのうち 20 万トンは回収可能とされている。この廃食用油の大部分は消却廃棄処理されているが、リサイクル運動が活性化しており、日本エネルギー経済研究所は、「植物廃油の石油代替エネルギーとしての再生可能性調査」として報告している。この中で植物油燃料がディーゼル車用燃料として海外で使われている状況が調べられている。

【0003】フランスでは、菜種油を加工して、軽油に 5% 混ぜてガソリンスタンドで売っているほか、種々の比率で軽油と混ぜたものを、バスやトラックに試験的に使っている。ドイツでは、植物油をそのまま使うディーゼルエンジンを開発し、アメリカでも大豆油を加工して軽油に混ぜたものを販売している。植物油や動物油は、埋蔵量が有限な鉱油系資源に対し、再生可能な資源であり、しかも硫黄分の含有率が低いことから、燃料として用いた場合硫黄酸化物 (SOX) がほとんど発生しない特徴を持つ。

【0004】しかし、食用油には、鉱油系燃料には存在しない、高粘性、低揮発性あるいは着火性の問題点が存在する。これらの問題を解決するため、植物油あるいは魚油にテルペン化合物を混合したディーゼルエンジン用燃料油 (特開平 8-53681 号公報) や植物油廃油と重油のブレンド燃料 (特開平 10-17875 号公報) が提案されている。

【0005】さらに、魚油や植物油とアルコールとのエステル交換反応によるモノエステル化物が、ディーゼルエンジン用代替燃料として提案されている (特開平 10-23747 号公報)。しかし、常圧でのエステル交換

反応には水酸化ナトリウムなどの塩基触媒が必要で、反応処理時間が5～6時間と長く、処理後の分別・精製が不可欠である。さらに、新鮮な植物油であっても、 α -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸、9-ヘキサデセン酸などの遊離不飽和脂肪酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミスチン酸、ラウリン酸などの遊離飽和脂肪酸が含まれており、それらは触媒と反応してアルカリセッケンとなるため、その分過剰に塩基触媒が必要となるのみならず、アルカリセッケンはモノエステル化物としてのバイオディーゼル燃料としては利用できない為、製品の収率が低下する。しかも、使用済み天ぷら油などの廃食用油では、貯蔵、加工工程における酸敗、加水分解などによって遊離の脂肪酸が増加する傾向にあり、反応系に多量のナトリウムセッケンが発生するなど、後処理上の問題が多く生ずる。したがって、より効率良く、より高収率で容易にモノエステル化物を得ることは重要であり、それへの変換を可能とする技術の開発が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした状況のもとになされたものであって、その目的は、従来技術における不都合を発生させることなく、植物油や動物油、さらには使用済天ぷら油などの廃食用油をディーゼル燃料油等として利用できるモノエステル化物に効率良く変換する技術を提供することにある。すなわち、低粘度、高揮発性で、悪臭のない、しかも黒煙やSOX成分の少ないディーゼルエンジン用燃料を、容易かつ効果的に製造する方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点を解決するため、植物油やその廃油の主成分であるトリグリセライドや遊離の脂肪酸をメタノールなどのアルコール

と超臨界状態または亜臨界状態でエステル交換および脱水することにより、従来の触媒を用いたメチルエステル化燃料への変換に比べて、極めて短時間かつ高収率でモノエステル化物に転化せしめ、回収する方法を提供する。さらに本発明は、植物油あるいは動物油を超臨界あるいは亜臨界状態のアルコールにより、触媒を用いずにエステル交換反応および脱水反応によってモノエステル化物に変換したエステル組成物、及びそのエステル組成物を含有してなるディーゼルエンジン用燃料油を提供する。

【0008】ここで、植物油とは、パーム油、大豆油、ひまわり油、菜種油、サフラワー油、トウモロコシ油、綿実油、ゴマ油、コメ油、カボック油、落花生油、オリブ油、ヤシ油などの植物起源の油およびそれらを天ぷら油などに利用した廃食用油等である。動物油には、陸産動物油と水産動物油があり、イワシ油、ニシン油、サンマ油、マグロ油など魚類の体から得られる脂肪油や牛脂、豚脂、鯨脂などの動物油が含まれる。さらに、ここで言う動物油とは、それらを天ぷら油などに利用した廃食用油等も含まれる。

【0009】またアルコールとは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、 t -ブタノール、アリルアルコールなどの一価アルコール類を意味し、一般式 R^5OH で表される。ここで R^5 は1個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族基である。なお、これらのアルコールの臨界温度(T_c)および臨界圧(P_c)の一例は表1に示す通りである。

【0010】

【表1】

表1 各種アルコールの臨界定数

アルコール名	化学式	分子量	沸点[℃]	T_c [℃]	P_c [MPa]
メタノール	CH_3OH	32.04	64.6	239.4	8.09
エタノール	C_2H_5OH	46.07	78.3	243.0	6.38
1-プロパノール	C_3H_7OH	60.10	97.2	263.5	5.17
2-プロパノール	C_3H_7OH	60.10	82.2	235.1	4.76
1-ブタノール	C_4H_9OH	74.12	117.7	289.7	4.42
イソブチルアルコール	C_4H_9OH	74.12	107.8	274.5	4.30
2-ブタノール	C_4H_9OH	74.12	99.5	262.8	4.19
t -ブチルアルコール	C_4H_9OH	74.12	82.4	233.0	3.97
アリルアルコール	C_3H_7OH	58.08	96.8	271.8	5.71

【0011】アルコールの超臨界状態とは、反応系内の温度がアルコールの臨界温度(T_c)以上で且つ圧力がアルコールの臨界圧力(P_c)以上の状態をいう。亜臨界状態とは、反応系内の温度がアルコールの沸点以上で且つ概ね150℃以上であり、且つ圧力が反応温度におけるアルコールの蒸気圧以上で且つ概ね2.0MPa以上の状態をいう。

【0012】従って、本発明を実施するに当たり、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールを形成する為には、少なくとも温度150～600℃、圧力2.0～20.0MPaの範囲で温度および圧力を適切に調整すればよい。600℃を超える温度では、植物油や動物油、アルコールの熱分解が著しくなり、製品の収率が低下する。又反応圧力が20.0MPaを越えても製品の収率や

反応時間の改善はみられない。より好ましくは、温度220～400℃、圧力3～100MPaの範囲である。反応時間は反応条件に応じて1秒から2時間の範囲から選ばれる。より好ましくは1～30分の範囲である。

【0013】又、本発明では、必要に応じて超臨界または亜臨界状態のアルコールに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを触媒有効成分として2%以下の濃度となる範囲で添加することも有効である。添加量が2%を越えるとアルカリセッケンの生成量が増え、製品収率が低下する上、煩雑な後処理が必要となることから好ましくない。より好ましいアルカリ濃度は0.05%以下である。即ち、本発明によれば、アルカリ濃度が0.05%以下でも、アルカリ添加による触媒効果を十分に発揮できる。

【0014】本発明の製造方法を実施する装置の形式は特に規定しないが、たとえばバッチ式反応器や連続式槽型反応器、ピストンフロー型流通式反応器、塔型流通式反応器などを用いることができる。製品として得られるモノエステル化物は、そのままディーゼルエンジン用燃料油として用いるほか、軽油、灯油、A重油などに添加して燃料等に用いることもできる。

【0015】本発明のエステル組成物の製造方法は、以上のような構成で成り立っており、従来の大気圧下での水酸化ナトリウムなどの触媒を用いたメタノールによるエステル交換反応に比べ、極めて短時間で、かつ触媒を用いずとも選択的かつ効果的に、植物油や動物油中のトリグリセライドをモノエステル化物に変換することが可能となった。さらに、従来法では分離が必要である遊離の脂肪酸も、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールにより同時かつ効果的に脂肪酸モノエステルに変換することも明らかになった。また、得られたエステル組成物は燃料油として、低粘度、高揮発性で、悪臭がなく、しかも使用中の黒煙やNOx成分、SOx成分発生が少ないものとなった。

【0016】超臨界状態または亜臨界状態のアルコールによる作用・効果については、次のように考えることができる。超臨界状態または亜臨界状態のアルコールは、温度および圧力を制御することによって、誘電率およびイオン積(Kw)を容易且つ大幅に変化させることができる。アルコールのイオン積(Kw)の各圧力における温度依存性から、圧力が高い程高温領域までイオン積(Kw)の高い状態を保ち、かなりの高温下においても、良好なイオンの反応(アルコリス反応や脱水反応)の為の領域を形成するものと期待できる。即ち、超臨界状態または亜臨界状態のアルコールのイオン積や誘電率は大きく、又温度や圧力の制御によってこれらを幅広い範囲で調整できるので、この様な状態のアルコールをエステル交換反応や脱水反応の溶媒として用いることによって、トリグリセライドのみならず遊離の脂肪酸を含む植物油や動物油をそのモノエステル化物に効率よく

変換する最適な環境が提供されるものと考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徹して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。図1は本発明を実施する為に構成される装置例を示す概念図である。この装置はバッチタイプのものであり、1はスズ浴槽、2は水浴槽、3は反応容器、4は温度モニター、5は圧力計をそれぞれ示す。4及び5により反応管内の温度と圧力をリアルタイムにモニターでき、3の反応管は振り子運動により振とうすることができる。

【0018】

【実施例】(実施例1)植物油として使用済菜種油を用い、図1に示した装置を用いて本発明を実施して、本発明の効果を確認した。該油100gを670ml容反応容器3に仕込み、これに常温のメタノールを加えて400mlとし、あらかじめ400℃に昇温したスズ浴槽1に浸漬して、急速に昇温、昇圧し、メタノールの超臨界状態(240～360℃、40MPa)に100秒保持した後、反応容器3を水浴槽2にすばやく移動させて、反応を停止した。内容物を取り出し、エバポレーターにてメタノールを留去した後に、反応溶液を30分間静置したところ、上層(102g=90wt%)と下層(11.5g=10wt%)の2層に分かれた。上層及び下層はそれぞれ高純度のモノエステル化物及びグリセリンであり、容易にモノエステル化物を回収することができた。

【0019】(比較例1)使用済菜種油100gを攪拌機、還流管付きの1リットルフラスコに採り、メタノール量に対して5重量%の水酸化ナトリウムを触媒として加えて400mlとし、60℃にて30分間処理した。その後、実施例1と同様の方法でメタノールを留去後、30分間静置分離した。上層および下層(沈殿を含む)はそれぞれ100g(85wt%)および18g(15wt%)で、上層の組成は、グリセリン2%、モノエステル98wt%、セッケン2,600wtppm、下層の組成は、グリセリン55wt%、セッケン10wt%、水酸化ナトリウム35wt%であった。上層を水洗してセッケン及びグリセリンを除き、結果としてモノエステル82gが回収されたが、実施例1に比較して20%程度少なかった。

【0020】(実施例2)天ぷら油などに利用した廃食油に含まれる遊離の脂肪酸の一種であるオレイン酸100gにメタノールを加えて400mlとし、これを図1に示す装置の670ml容反応容器3に導入し、あらかじめ400℃に昇温したスズ浴槽1に浸漬して、急速に昇温、昇圧し、超臨界状態(240～360℃、40MPa)で100秒保持した後、反応容器3を水浴槽2に

すばやく移動させて、反応を停止した。内容物を取り出し、エバポレーターにてメタノールを留去した後に、STRODS・カラムを用いて高速液体クロマトグラフで分析したところ、オレイン酸のすべてがモノメチルエステルであり、ディーゼル燃料に用いることができるオレイン酸メチルに変換された。

【0021】（比較例2）オレイン酸100gに5%NaOH・メタノール溶液を加えて400mlとし、比較例1と同様の装置により60℃で30分間処理したところ、水酸化ナトリウムとオレイン酸が中和反応し、すべてオレイン酸ナトリウムとなったため反応が停止し、ディーゼル燃料として使用できるメチルエステル化物は回収できなかった。

【0022】（実施例3）及び（比較例3）
実施例1にて調製したエステル化物の燃料性状を調べた

表2 燃料性状

燃料性状	実施例3	比較例3
密度、15℃ (g/cm ³)	0.888	0.843
流動点 (℃)	-5.5	-11.5
動粘度 (m ² /s)	5.6	3.0
曇り点 (℃)	5.9	-3.0
引火点 (℃)	137	88
目詰まり点 (CFPP) (℃)	0	-3.0
10%残分の残炭 (wt%)	0.01	0.01
硫黄分 (%)	0.0001	0.2
炭素 (%)	77.2	87.2
水素 (%)	11.7	12.8
酸素 (%)	11.1	0
蒸留性状、初留点 (℃)	198	161
10% (℃)	300	192
30% (℃)	306	222
50% (℃)	310	256
70% (℃)	316	291
90% (℃)	344	330
終点 (℃)	—	355

【0024】

【表3】

表3 排ガス性状

排ガス性状	実施例4	比較例4
黒煙濃度 (%)	6	18
CO ₂ (%)	3.2	3.6
SO ₂ (ppm)	<0.2	22
NO ₂ (ppm)	115	135
CO (ppm)	199	174
HC (ppm)	39	33
ホルムアルデヒド (ppm)	8.3	6.9
ベンゼン (ppm)	0.4	0.4

【0025】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、超臨界または亜臨界状態のアルコールを溶媒として用い、エステル交換反応および脱水反応により塩基触媒を用いることなく動物油または植物油を効率的かつ選択的

（実施例3）。結果は表2に示す通りである。比較としてJIS2号軽油のものを比較例3に示す。流動点、引火点は軽油に比べ高いが、軽油代替燃料として用い得る性状である。

（実施例4）及び（比較例4）

実施例1にて調製したエステル化物を用いて、市販車のエンジンによりその排ガス性状を調べた（実施例4）。表3に示すように、JIS2号軽油（比較例4）に比べて、黒煙濃度が低く、SO_x成分も極めて少ないものであった。またNO_x成分も比較的少ないもので、その他についても、軽油の代替燃料として好ましい結果が得られた。

【0023】

【表2】

にモノエステル化物に変換し、回収することができる。さらに、遊離の脂肪酸もモノエステル化物に変換して同時に回収され、従来法に比べて、その分モノエステル化物の収率が高くなり、資源の有効利用の観点から極めて好ましい。また、地球の循環系に組み込まれたバイオマ

ス資源を起源としたもので、化石資源由来の軽油に比べ環境への負荷の低減に大きく寄与するものである。さらに本発明に含まれる製造方法は、調理などに使われた廃食用油などの産業・家庭廃棄物の大量処理技術、特にそれらを有用化合物に選択的かつ効果的に変換する技術として大いに期待できるものである。

【図面の簡単な説明】

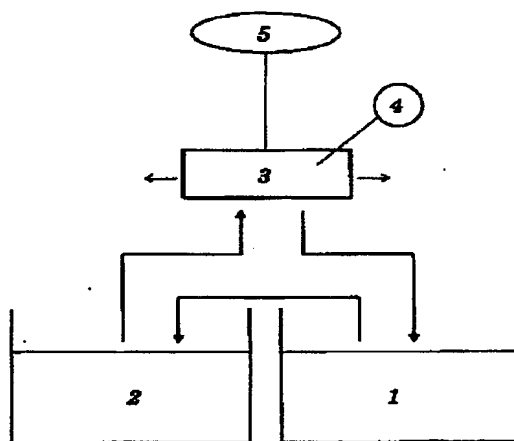
【図 1】 本発明を実施する為に構成される装置例を示す

概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 スズ浴槽
- 2 水浴槽
- 3 反応容器
- 4 温度モニター
- 5 圧力計

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 1 1 B 13/00

識別記号

F I

C 1 1 B 13/00

ターマート (参考)

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC48 BA69 BB14 BC11

KA03 KA04 KA06

4H013 BA00 BA02

4H059 BA12 BA26 BA30 BA33 BB02

BB03 BB06 BC03 BC13 CA37

CA72 CA73 CA94 EA17 EA40